

7. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю., Попов Ю.В., Бутов Г.М. Новые возможности использования нефтеполимерных смол в лакокрасочных материалах // Известия Волгоград. гос. техн. ун-та. — 2007. — № 5. — С. 108–111.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Д. Органические растворители. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1958. — 584 с.
9. Ляпков А.А., Ионова Е.И., Сутягин В.М., Никонова Н.А. Кинетические закономерности катионной полимеризации 9-винилкарбазола под действием тетрахлорида титана. // Известия Томского политехнического университета. — 2008. — Т. 313. — № 3. — С. 59–65.
10. Кузнецов Н.Н., Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Мананкова А.А. Полимеризация дициклопентадиена под действием каталитических систем на основе  $\text{TiCl}_4$  // Химическая промышленность. — 2009. — Т. 86. — № 7. — С. 367–378.
11. Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Ионова Е.И., Евдокимов А.В., Толмачева В.Я. Закономерности сополимеризации дициклопентадиеновой фракции в присутствии тетрахлорида титана и диэтилалюминийхлорида // Известия вузов. Химия и химическая технология. — 2009. — Т. 52. — № 1. — С. 97–100.

Поступила 01.03.2010 г.

УДК 665.7.038

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫЕ СМОЛЫ В ОБРАЗОВАНИИ И СТАБИЛИЗАЦИИ ВОДОМАСЛЯНЫХ ЭМУЛЬСИЙ

А.А. Троян, В.Г. Бондалетов, З.Т. Дмитриева\*

Томский политехнический университет

\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: aatroyan@sibmail.com

*Исследованы динамическая вязкость, структурно-механические свойства и вязкотекучая стабильность водомасляных эмульсий на основе отработанных моторных масел в присутствии небольших добавок модифицированных нефтеполимерных смол. Озонированные и малеинизированные ароматические и циклоалифатические нефтеполимерные смолы воздействуют на межфазную структуру эмульсий как буферы.*

### Ключевые слова:

Нефтеполимерные смолы, озонирование, малеинизация, использованное масло, водомасляные эмульсии, динамическая вязкость, напряжение сдвига.

### Key words:

Polymeric petroleum resins, ozonization, maleinization, waste, water-in-oil emulsions, dynamic viscosity, shift tension.

### Введение

Водомасляные эмульсии широко используют в технологиях увеличения нефтеотдачи пластов, например, при обработке высокообводненных коллекторов [1], нагнетательных и добывающих скважин [2, 3], а также в процессах газодобычи [4] и для временной изоляции проницаемости в призабойной зоне пластов. В последние годы структурированные эмульсии используют в технологиях гидравлического разрыва малопроницаемых газо- и нефтенесущих пластов. Структурная и механическая устойчивость эмульсий обеспечивается (формируется) содержанием в их составе дорогостоящих поверхностно-активных веществ (ПАВ). Однако специальные ПАВ для получения эмульсий можно заменить отработанными нефтепродуктами, в частности использованными моторными маслами. Известно, что смазочные жидкости (масла) разного назначения содержат поверхностно-активные присадки (соли алкилкарбоновых и алкилсульфоновых кислот). Кроме того, в процессе эксплуатации масел образуются и накапливаются в большом количестве смолистые вещества, которые

дополнительно к присадкам являются эффективными ПАВ [5]. Одним из основных поставщиков отработанных масел в России является топливно-энергетический комплекс — около 427 тыс. т в год [6]. Согласно экономическим расчетам утилизация отработанных масел в нефтедобывающей отрасли рациональнее, чем их регенерация. К тому же, в России отсутствуют технологии регенерации использованных смазочных материалов.

Нефтеполимерные смолы (НПС), полученные олигомеризацией непредельных соединений жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина, и особенно смолы с модифицированной структурой, благодаря своим уникальным свойствам (присутствию в структуре лиофильных и лиофобных центров), могут быть связующим звеном между маслом и водой в стабилизации эмульсии.

В данной работе приведены результаты получения водомасляных эмульсий на основе использованных моторных масел, исследования их вязкости и стабильности в присутствии небольших добавок (1 мас. %) нефтеполимерных смол.

### Экспериментальная часть

Для получения водомасляных эмульсий было выбрано отработанное моторное минеральное масло типа SAE 10W-30 (пробег двигателя 8000...10000 км) с вязкостью – 73 с (по ВЗ-4, ГОСТ 9070-75, сопло 2 мм).

Нефтеполимерные смолы синтезировали полимеризацией стирольной (СФ) и дициклопентадиеновой (ДФ) фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в присутствии каталитической системы  $\text{TiCl}_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$  в мольном соотношении 1:0,33, концентрации  $\text{TiCl}_4 = 0,03$  моль/л, температуре процесса 80 °С и продолжительности 3 ч [7]. После отгонки непрореагировавших углеводородов получили НПС<sub>СФ</sub> и НПС<sub>ДФ</sub> соответственно. Озонированием 10 %-го раствора НПС<sub>СФ</sub> и НПС<sub>ДФ</sub> в ксилоле озono-кислородной смесью (расход  $\text{O}_2-\text{O}_3 = 38,5$  л·ч<sup>-1</sup>, концентрация  $\text{O}_3 = 2$  об. %) в реакторе барботажного типа при температуре 5 °С и продолжительности процесса 20 и 60 мин получали озонированные НПС ( $\text{O}_{20}\text{НПС}_{\text{СФ}}$ ,  $\text{O}_{20}\text{НПС}_{\text{ДФ}}$ ,  $\text{O}_{60}\text{НПС}_{\text{СФ}}$ ) [8]. Взаимодействием НПС<sub>СФ</sub> и НПС<sub>ДФ</sub> с 10 и 20 мас. % малеинового ангидрида (МА) в расплаве при температуре 180 °С в течение 4 ч получали малеинизированные НПС ( $\text{НПС}_{\text{СФМ}10}$  и  $\text{НПС}_{\text{СФМ}20}$ ). Озонированием малеинизированных НПС по вышеприведенной методике получали комбинированно модифицированные НПС ( $\text{O}_{60}\text{НПС}_{\text{СФМ}10}$  и  $\text{O}_{60}\text{НПС}_{\text{СФМ}20}$ ). Физико-химические характеристики модифицированных НПС приведены в табл. 1.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики модифицированных НПС

Характеристика	$\text{O}_{20}\text{НПС}_{\text{ДФ}}$	$\text{O}_{20}\text{НПС}_{\text{СФ}}$	$\text{O}_{60}\text{НПС}_{\text{СФ}}$	$\text{НПС}_{\text{СФМ}10}$	$\text{НПС}_{\text{СФМ}20}$
Активный кислород, %	0,18	0,37	1,1	–	–
Общий кислород, %	2,31	7,73	13,8	4,8	9,1
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г	93,8	50,5	35,0	55,7	51,2
Молекулярная масса, у. е.	510	730	810	670	710
Температура размягчения по КиШ, °С	94	90	125	93	102
Содержание введенного МА, %	–	–	–	9,8	18,6

Водомасляные эмульсии получали смешиванием отработанного моторного масла с водой в массовом соотношении масло : вода от 95 : 5 до 50 : 50 и последующей гомогенизацией в электромеханическом смесителе в течение 60 мин при 20 °С. Контактное фаз эмульсия-смола осуществляли на установке с платформой горизонтального колебания. Полученные эмульсии с разным содержанием воды и НПС характеризовали временем их истечения, которое измеряли на вискозиметре ВЗ-246. Реологические характеристики (динамическую вязкость, напряжение сдвиговой деформации) эмульсий определяли на ротационном вискозиметре РЕОТЕСТ-2 с помощью измерительного устройства, состоящего из соосных цилиндров,

при температурах от 20 до 90 °С в интервале скоростей сдвига от 1,5 до 1312 с<sup>-1</sup>. Напряжение сдвига, приложенное к деформируемой жидкости, рассчитывали по уравнению:

$$\tau = z \cdot \alpha,$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па;  $z$  – константа цилиндра;  $\alpha$  – значение, считанное с шкалы индикаторного прибора.

Из напряжения сдвига и заданной скорости деформации вычисляли динамическую вязкость:

$$\eta = (\tau \cdot \dot{\gamma}) \cdot 100 \%,$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с;  $\dot{\gamma}$  – скорость деформации, с<sup>-1</sup>.

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н стандартного и отработанного масел получены на спектрометре «AVANCE AV300» фирмы «Bruker» при рабочей частоте 300 МГц и температуре 25 °С с внутренним эталоном гексаметилдисилоксаном. Структурно-групповое распределение протонов (СГР <sup>1</sup>Н) в спектрах образцов исходного и отработанного масел определено по методике [9].

### Обсуждение результатов

Заметное отличие в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н отработанного масла в сравнении со спектром стандартного масла заключается в увеличении содержания протонов ароматических ( $\text{H}_\text{А}$ ) углеводородов, и также протонов, находящихся при ароматическом ядре и карбонильной группе ( $\text{H}_\alpha$ ) и уменьшении содержания протонов метильных групп ( $\text{H}_\gamma$ ), нафтенных ( $\text{H}_\text{н}$ ), а содержание протонов парафино-нафтенных ( $\text{H}_\beta$ ) углеводородов остается на уровне стандартного масла, табл. 2.

**Таблица 2.** Распределение содержания протонов в ЯМР <sup>1</sup>Н спектрах, %

Тип СГР <sup>1</sup> Н	Исходное масло	Отработанное масло
$\text{H}_\text{А}$	1,1	2,5
$\text{H}_\alpha$	59,0	58,6
$\text{H}_\beta$	3,7	5,3
$\text{H}_\gamma$	22,2	18,6
$\text{H}_\text{н}$	14,0	7,6

Характер изменения структурно-группового распределения ЯМР <sup>1</sup>Н спектра отработанного масла соответствует процессу окисления углеводородной основы, прежде всего, окислению парафиновых углеводородов с последующей окислительной деструкцией и поликонденсацией окисленных соединений и накоплением смол в масле. Действительно, динамическая вязкость использованного масла примерно в два раза выше вязкости стандартного масла, рис. 1.

Результаты исследования использованного масла дают основание предполагать, что оно может быть использовано в качестве дисперсионной среды для получения водомасляных эмульсий.

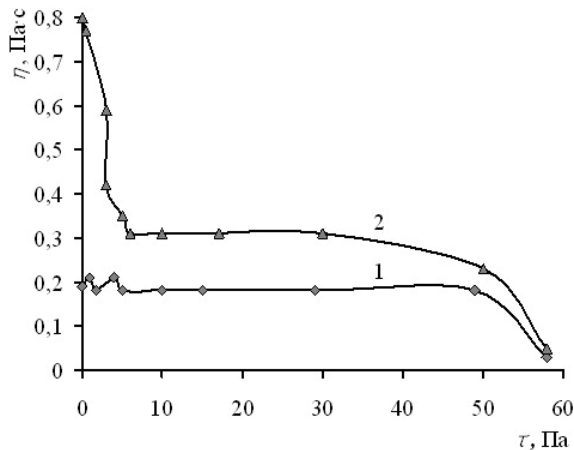


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости масляных проб от напряжения сдвиговой деформации. Масло: 1) стандартное 10W-30; 2) отработанное

Использованное (отработанное) масло как дисперсионная среда способно межфазно удерживать до 40 мас. % воды. При содержании 45 мас. % воды практически сразу наступает расслоение фаз. Время истечения отработанного масла, пропорциональное его кинематической вязкости, составляет 73 с. Содержание в масле 5 и 10 мас. % воды практически не изменяет вязкость эмульсий в сравнении с маслом. Вязкость эмульсий начинает нарастать при содержании воды от 20 до 40 мас. %, рис. 2. После содержания в эмульсии 25 мас. % воды происходит резкое повышение вязкости эмульсии до 35 %-го содержания воды. Динамическая вязкость эмульсий в зависимости от содержания в них воды изменяется симбатно времени их истечения, рис. 2.

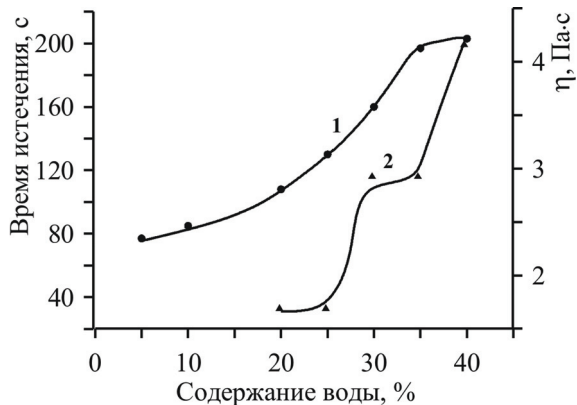


Рис. 2. Изменение времени истечения (1) и динамической вязкости (2) эмульсии в зависимости от содержания воды

Изменение кинематической и динамической вязкости эмульсий в зависимости от содержания в них воды носит нелинейный характер. Эмульсии с содержанием воды 30 и 35 мас. % текут с наиболее высокими и постоянными значениями сдвигового напряжения в широком интервале скоростей деформации, от 400 до 1312 с<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о том, что при механическом нагружении скорость релаксации надмолекулярной структуры этих эмульсий превышает скорость их разрушения.

Для описания структурно-механических свойств эмульсий исследованы зависимости сдвигового напряжения ( $\tau$ , Па) от скорости деформации ( $\dot{\gamma}$ , с<sup>-1</sup>) с точки зрения соответствия этих зависимостей степенному уравнению Оствальда [10]:

$$\tau = \kappa \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где  $n$  — показатель неньютоновского поведения жидкости;  $\kappa$  — коэффициент, характеризующий структурированность жидкости.

Для ньютоновской жидкости коэффициент  $n$  равен 1 и более. Коэффициенты  $n$  и  $\kappa$  (табл. 3) определили из зависимостей  $\tau(\dot{\gamma})$  для эмульсий:

$$\ln \tau = \ln \kappa + n \ln \dot{\gamma}.$$

Таблица 3. Коэффициенты вязкоупругого течения эмульсий в зависимости от состава при 20 °С

Содержание воды, %	$\eta$ , Па·с	Коэффициент	
		$\kappa$	$n$
20	2,17	1,10	0,03
25	2,17	0,82	0,20
30	3,26	1,54	0,10
35	3,26	1,49	0,11
40	4,35	1,19	0,09

Эмульсии при содержании в них воды от 20 до 40 мас. % ведут себя при течении как истинные неньютоновские жидкости. Низкие значения  $n$  и высокие значения  $\kappa$  для эмульсий всех составов соответствуют высокой скорости релаксации их надмолекулярной структуры в процессе сдвиговой деформации.

Влияние НПС на изменение кинематической вязкости исследовано на примере двух эмульсий с содержанием в них 20 и 35 мас. % воды (рис. 3, 4).

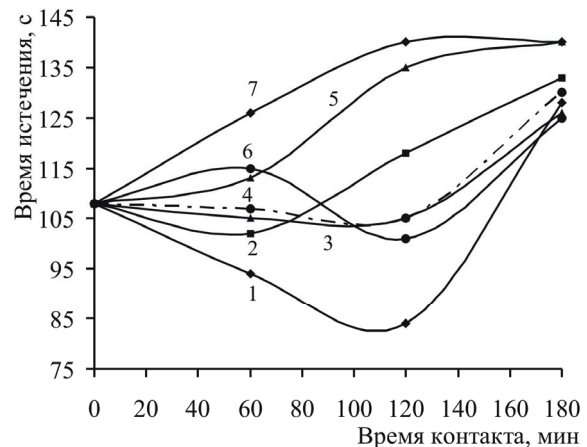


Рис. 3. Изменение времени истечения эмульсии (содержание воды 20 мас. %) в зависимости от состава НПС и времени контактирования фаз: 1)  $O_{60}НПС_{сф}$ ; 2)  $O_{20}НПС_{сф}$ ; 3)  $O_{60}НПС_{сфМ10}$ ; 4)  $O_{20}НПС_{сф}$ ; 5)  $НПС_{сфМ10}$ ; 6)  $O_{60}НПС_{сфМ20}$ ; 7)  $НПС_{сфМ20}$

Как видно из рис. 3 вязкость (время истечения) зависит не только от состава эмульсии и НПС, но и от времени (продолжительности) контактирования фаз. Вязкость эмульсии с содержанием воды 20 мас. %, характеризующейся временем истечения

108 с, после добавления к ней озонированных ( $O_{20}НПС_{СФ}$ ,  $O_{20}НПС_{ДФ}$ ,  $O_{60}НПС_{СФ}$ ), малеинизированных ( $НПС_{СФМ10}$ ,  $НПС_{СФМ20}$ ) и комбинированно модифицированных ( $O_{60}НПС_{СФМ10}$ ,  $O_{60}НПС_{СФМ20}$ ) смол изменяется неоднозначно (рис. 3). Например, в присутствии  $НПС_{СФМ10}$  и  $НПС_{СФМ20}$  вязкость эмульсии в течение всего времени контактирования фаз плавно увеличивается (зависимости 5 и 7), а в присутствии  $O_{60}НПС_{СФ}$ ,  $O_{20}НПС_{СФ}$ ,  $O_{60}НПС_{СФМ10}$  и  $O_{60}НПС_{СФМ20}$  она уменьшается, но после двух часов контактирования фаз — увеличивается (зависимости 1, 3, 4, 6). Вязкость эмульсии в присутствии  $O_{60}НПС_{СФ}$  (зависимость 1) в интервале от 1 до 2,5 ч контактирования фаз уменьшается до 84 с, почти приближаясь к вязкости масла (73 с), а после второго часа контактирования вязкость стремительно нарастает до уровня вязкости остальных составов эмульсий. Эмульсии в присутствии  $O_{60}НПС_{СФМ10}$  и  $O_{20}НПС_{СФ}$  (зависимости 3 и 4) ведут себя обычным образом. Обращает на себя внимание зависимость вязкости для системы эмульсия —  $O_{60}НПС_{СФМ20}$  (зависимость 6), она имеет S-образную форму. Обычно такая форма зависимости отражает высокоупорядоченную надмолекулярную структуру жидкости.  $O_{20}НПС_{ДФ}$  за первый час контактирования немного снижает вязкость эмульсии, а затем линейно повышает ее (зависимость 2). Спустя три часа контактирования фаз вязкость всех эмульсий достигает почти одинакового значения, превышающего вязкость исходной эмульсии. Характерной особенностью влияния НПС на свойства эмульсий является то, что экстремальное изменение ее вязкости соответствует двум часам контактирования фаз. После двухчасовой механической (динамической) обработки смолосодержащих эмульсий (зависимости 1–7), они были оставлены в покое на 15...17 ч. После покоя перед последующей механической обработкой были определены времена истечения эмульсий, значения которых практически совпали с величинами, измеренными сразу после второго часа контактирования (рис. 3).

$НПС_{СФМ20}$  более всех смол увеличивает вязкость эмульсии без экстремального характера ее изменения.  $O_{60}НПС_{СФ}$ , напротив, более всех смол понижает вязкость после двух часов контактирования. Следует отметить, что добавки НПС в количестве 1 мас. % в тех же условиях контактирования фаз не изменяют вязкость исходного использованного масла. Характер изменения вязкости эмульсии с содержанием 20 мас. % воды в присутствии НПС разного состава и в зависимости от продолжительности контактирования соответствует фазовому переходу в начале через ослабление связи между водой и маслом (изменение фазовой структуры эмульсии), потом к сольватации, соответствующей восстановлению и стабилизации эмульсии.

Все исследованные НПС в составе эмульсии с содержанием 35 мас. % воды, в отличие от эмульсии (20 мас. %), изменяют ее вязкость симбатно и колебательно в зависимости от продолжительности контактирования фаз (рис. 4).

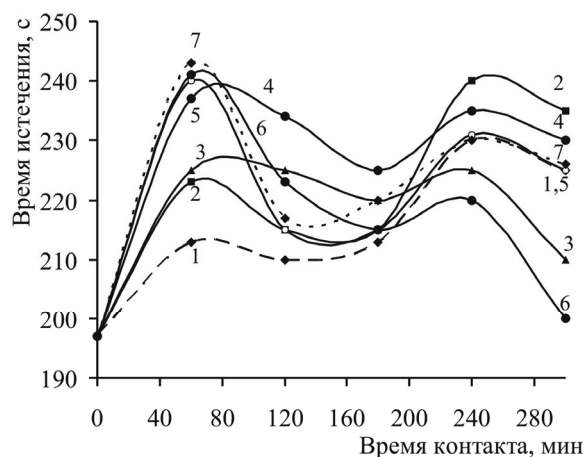


Рис. 4. Изменение времени истечения эмульсии (содержание воды 35 мас. %) в зависимости от состава НПС и времени контактирования фаз: 1)  $O_{60}НПС_{СФМ10}$ ; 2)  $НПС_{СФМ20}$ ; 3)  $ОНПС_{СФ}$ ; 4)  $НПС_{СФМ10}$ ; 5)  $O_{20}НПС_{ДФ}$ ; 6)  $O_{60}НПС_{СФМ20}$ ; 7)  $O_{20}НПС_{СФ}$

Время истечения смолосодержащих эмульсий, измеренное через каждый час в течение пяти часов их механической обработки, изменяется волнообразно (синусоидально) с двумя максимумами на кривых в области 1...2 и 3...5 ч и минимумом в интервале 2...3 ч. Смола:  $O_{20}НПС_{СФ}$ ,  $O_{60}НПС_{СФМ20}$ ,  $O_{20}НПС_{ДФ}$  и  $НПС_{СФМ10}$  (зависимости 7, 6, 5, 4, соответственно) в первом максимуме резко увеличивают вязкость (время истечения 237...243 с) в сравнении с вязкостью исходной эмульсии (время истечения 197 с) и также резко снижают ее после второго часа контактирования, переводя зависимости через минимум во второй максимум с пониженными значениями вязкости (с затуханием). Смола:  $O_{60}НПС_{СФМ10}$ ,  $НПС_{СФМ20}$  и  $O_{60}НПС_{СФ}$  (зависимости 1, 2 и 3, соответственно), наоборот, увеличивают вязкость эмульсий при переходе из первого максимума во второй. Вязкость эмульсий, соответствующая минимуму на спектре, в присутствии всех НПС никогда не понижается до вязкости исходной эмульсии. Это соответствует тому, что система масло-вода-НПС не разрушается до индивидуальных компонентов, а остается (пребывает) в состоянии переходного комплекса, обеспечивающего равновесие процесса сольватация-десольватация.

#### Выводы

1. Показано, что модифицированные озоном и малеиновым ангидридом ароматические и циклоалифатические нефтеполимерные смолы увеличивают и стабилизируют вязкость водомасляных эмульсий в динамических условиях при содержании в них воды до 40 мас. %. Нефтеполимерные смолы производят воздействие на межфазную структуру эмульсии как буферы.
2. Механизм изменения вязкости эмульсий в присутствии нефтеполимерных смол носит колебательный характер, указывающий на существование динамического равновесия процесса сольватация — десольватация.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казакова Л.В., Южанинов П.М., Миков А.И., Кашбиев Г.Г. Опыт применения потокоотклоняющих гидрофобных эмульсионных составов для увеличения нефтеотдачи высокообводненных коллекторов // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. 2-й научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 16.
2. Фридман Г.Б., Собанова О.Б., Федорова И.Л. Результаты использования композиций пав на водной и углеводородной основе для обработки нагнетательных и добывающих скважин // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. 2-й научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 18.
3. Крючков В. И., Романов Г.В., Насыбуллин А.А. Разработка технологии воздействия на нефтяные залежи эмульсионными-коллоидными системами (ЭКС) // Добыча, подготовка, транспорт нефти и газа: Мат. II научно-практ. конф. – Томск, 2001. – С. 73.
4. Water-in-oil microemulsion useful for oil field or gas field applications and methods for using the same: pat. 1198536 EP. № 1198536/05; заявл. 24.04.2002; опубл. 28.12.2005. – 14 с.
5. Дмитриева З.Т., Огородников В.Д., Аметов В.А., Саркисов Ю.С., Былина И.В., Бондалетов В.Г. К вопросу о старении моторных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2003. – № 5. – С. 23–26.
6. Школьников В.М., Гордукалов А.А., Юзефович В.И., Петросова М.Р. Рынок отработанных смазочных материалов в России // Новые технологии в переработке и утилизации отработанных масел и смазочных материалов: Мат. Междунар. научно-практ. конф. – М., 2003. – С. 12.
7. Способ получения нефтеполимерных смол: пат. 2079514 Рос. Федерация. № 2079514/97; заявл. 29.11.94; опубл. 10.04.97. Бюл. № 14. – 4 с.
8. Бондалетов В.Г., Бондалетова Л.И., Троян А.А. Озонирование алифатических нефтеполимерных смол // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2003. – Т. 46. – № 2. – С. 43–45.
9. Огородников В.Д. ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей // Инструментальные методы исследования нефти. – Новосибирск: Наука, 1987. – С. 49–67.
10. Мухтарова С.Л., Кривошепов А.Ф., Ким В.Е. Применимость реологических моделей течения к стеарат-стабилизированным эмульсиям // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66. – № 1. – С. 126–129.

Поступила 11.03.2010 г.

УДК 541.64:66.095.261.4

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ФРАКЦИИ $C_9$ ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА

Е.И. Ионова, А.А. Ляпков, В.Г. Бондалетов, Е.В. Васильева,  
О.С. Гайдукова, Н.В. Извекова, А.П. Зайцева, Н.С. Шипилова

Томский политехнический университет  
E-mail: helen@toos.chtd.tpu.ru

Рассмотрены процессы со- и терполимеризации основных непредельных компонентов фракций 130...200 °С жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина в толуоле как модели олигомеризации фракции  $C_9$  под влиянием каталитической системы  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ . Установлены относительные реакционные способности стирола,  $\alpha$ -метилстирола, индена, винилтолуолов и дициклопентадиена, составляющие 80...85 % от общего количества мономеров. На основании данных адиабатической термометрии, а также ИК- и  $^1H$  ЯМР-спектроскопии установлена возможность получения поли(олиго)мерных продуктов, в основном соответствующих промышленным нефтеполимерным смолам, получаемым из фракции  $C_9$ .

### Ключевые слова:

Каталитическая олигомеризация, (со)терполимеризация, жидкие продукты пиролиза, нефтеполимерные смолы, дициклопентадиен, стирол,  $\alpha$ -метилстирол, винилтолуол, инден, фракция  $C_9$ , тетрагидрид титана, диэтилалюминийхлорид, адиабатическая установка, термометрический метод, константы скорости, тепловые эффекты, моделирование.

### Key words:

Catalytic oligomerization, (co)terpolymerization, liquid products of pyrolysis, petropolymeric resins, bicyclopentadiene, styrene,  $\alpha$ -methyl styrene, vinyl toluene, indene, fraction  $C_9$ , titanium tetrachloride, diethylaluminum chloride, adiabatic reactor, a thermometric method, rates constants, thermal effects, modeling.

## Введение

Решение проблемы утилизации побочных продуктов производств низших олефинов (этилена и пропилена), получаемых путем пиролиза различного углеводородного сырья, является важной инженерно-экономической задачей при организации эффективного производства. В настоящее время одним из таких решений является получение олигомерных продуктов (так называемых нефтеполимерных смол) совместно с индивидуальными ароматическими углеводородами и/или нефтяным сольвен-

том. В зависимости от строения непредельных углеводородов, преобладающих в жидких продуктах пиролиза, получают алифатические, ароматические, циклоалифатические и сополимерные смолы. Нефтеполимерные смолы нашли широкое применение в качестве компонентов пленкообразующих материалов, заменителей растительных масел в лакокрасочной промышленности, проклеивающих компонентов в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин в резинотехнической и шинной промышленности [1].